

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

English Abstract

Japanese Examined Patent Publication No. JP53-63338

Date of Publication: June 6, 1978

Title of the invention: A process for recovery of the main monomer from polyester

Applicant: Teijin kabushiki kaisha

Abstract:

A process for recovering an aromatic dicarboxylic acid and a glycol from a waste polyester material is described. In the process, polyester comprising an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic glycol having 2 to 6 carbon is decomposed in the presence of a fatty acid and an ester-exchange catalyst, whereby the aromatic dicarboxylic acid, for example, terephthalic acid can be recovered in a straight way. Glycol is recovered as the corresponding glycol ester of the fatty acid used in the decomposition reaction.

The decomposition reaction of the polyester is carried out at a temperature exceeding the boiling point of the fatty acid, preferably fatty acid having 2 to 6 carbon atoms under an elevated pressure. In a process of recovery of terephthalic acid from a waste poly (ethylene terephthalate) or a poly (1,4 butylene terephthalate), the polyester is decomposed in the presence of acetic acid (or propionic acid) and a catalyst such as antimony oxide (manganese oxide, zinc oxide) at 240 to 250°C for 12 to 20 hours to obtain terephthalic acid and the corresponding glycol ester of fatty acid.

①日本国特許庁
公開特許公報

① 特許出願公開
昭53—63338

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑤日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和53年(1978)6月6日
C 07 C 63/14		16 C 61	6652—43		
C 07 C 51/09		26(5) D 12	6474—45	発明の数	1
C 07 C 63/26 //		26(5) D 101	6474—45	審査請求	未請求
C 08 G 63/22		16 C 616	6652—43		

(全 4 頁)

⑤4 ポリエステルから主構成モノマーを回収する
方法

②特 願 昭51—137738

②出 願 昭51(1976)11月18日

⑦発 明 者 舟橋和利

日野市多摩平 5—20—2

⑦出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町 1 丁目11番地

⑦代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルから主構成モノマーを回収する方法

2. 特許請求の範囲

1. 芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、炭素数 2～6 の脂肪族グリコールをグリコール成分とするポリエステルを主構成モノマーに変換してポリエステルからこれらの主構成モノマーを回収する方法において、該ポリエステルと脂肪酸とをエステル交換触媒の存在下に加熱反応せしめて該ポリエステルを該グリコールと該脂肪酸とのエステル及び芳香族ジカルボン酸に変換せしめることを特徴とするポリエステルから主構成モノマーを回収する方法。
2. 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. 脂肪族グリコールがエチレングリコール又

は 1,4—ブタンジオールである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

4. 脂肪酸が酢酸又はプロピオン酸である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

5. ポリエステルがポリエチレンテレフタレート又はポリテトラメチレンテレフタレートである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル、特にポリエステル層を脂肪酸と加熱反応せしめることによつて、燃焼処分した場合に公害源となるポリエステル層をそのポリエステルモノマーである芳香族ジカルボン酸およびグリコールの脂肪酸エステルとしてグリコールを回収する方法に関する。ポリエステル、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、脂肪族グリコール特にエチレングリコールまたはテトラメチレングリコールをグリコール成分とするポリエステルは、種々の優れた性質を有する為に繊維あるいはプラスチック等として多量に生産されているが、それに伴い

かゝるポリエステル層も多量に発生し、その処分が問題になつてゐる。

従来、かゝるポリエステルの処理方法としては、これをアルコールあるいはグリコールで分解し、該ポリエステルの構成する酸成分をそのエステルとして回収する方法、あるいはアルカリで分解し、次いで酸析して該ポリエステルの構成するテレフタル酸を回収する方法等が知られてゐる。また、ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート^主の製法には、その原料としてテレフタル酸を用いる方法およびテレフタル酸ジメチルを用いる方法の二方法があり、前記方法によつてポリエステル層を処理し、テレフタル酸およびテレフタル酸ジメチルとして回収されたものは再びポリエステル原料として使用される。

近年、ポリエステル特にポリエチレンテレフタレートの製法に変化が起り、従来テレフタル酸ジメチルを原料とする方法が主流であつたのが、テレフタル酸ジメチルの代りにテレフタル酸を用いる方法になつて来た。従つて、従来の

様にポリエステルからテレフタル酸ジメチルとして回収するよりもテレフタル酸として回収されることが望まれる。

しかしながら、前記方法の酸、アルカリによる加水分解を行なう方法では反応操作が複雑、高価な操作費が必要、反応時間を要する等の点から工業的に充分な方法とは云えない。

本発明者は、かゝるポリエステル層を従来法の加水分解によらず、直接に芳香族ジカルボン酸として回収し、更にグリコール成分をも同時に有用成分として回収する方法について鋭意研した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、炭素数2〜6の脂肪族グリコールをグリコール成分とするポリエステルの主構成モノマーに変換してポリエステルからこれらの主構成モノマーを回収する方法において、該ポリエステルと脂肪酸とをエステル交換触媒の存在下に加熱反応せしめて該ポリエステルのグリコールと該脂肪酸とのエステル及び芳香

族ジカルボン酸に変換せしめることを特徴とするポリエステルから主構成モノマーを回収する方法である。

本発明方法において対象とするポリエステル層は、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、炭素数2〜6の脂肪族グリコール特にエチレンジグリコール或は1,4-ブタンジオールを主たるグリコール成分とするポリエステルの層である。なお、ナフタレンジカルボン酸としては2,6-又は2,7-ナフタレンジカルボン酸が好ましく、上記以外のグリコールとしてはプロピレンジグリコールが好ましい。

かゝるポリエステルの層は、通常、賦型する段階、例えば紡糸、延伸、成型等の段階で多量に発生するものであるが、その他、冷却、切断、乾燥等の操作時にも発生する。本発明方法で処理^主の対象とするポリエステル層はかゝるポリエステル層であるが、これらに限定されるものではない。

本発明に用いられるポリエステルの構成は、ポリエステルを構成し得る種々の芳香族ジカルボン成分と炭素数2〜6の脂肪族グリコール成分とからなるものであればホモポリマー又はコポリマーの区別は必要とされないが、酸成分がテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸で、グリコール成分がエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール又は1,4-ブタンジオール(テトラメチレンジグリコール)であるポリエステルが望ましい。

なお、コポリマーとしては、該ポリエステルの構成酸成分とは異なる酸を用いたものである場合、その酸成分として例えばテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などがあげられる。グリコール成分を共重合成分として用いる場合、例えばエチレンジグリコール、プロ

ビレングリコール、トリメチレングリコール、
1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、
ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレング
リコール、シクロヘキサジオール、シクロヘ
キサジメタノール、ポリオキシエチレングリ
コールなどがあげられる。さらに、グリセリン、
ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパ
ンなどの様な三官能以上のポリオールを少割合
共重合させたものでも良い。

本発明方法において使用される脂肪酸は、反
応条件下において液体であり、エステル化が容
易に起り得るものであれば特に限定はない。又、
反応条件下においてポリエステル層を溶解させ
得るものであれば更に都合が良い。

かかる脂肪酸として、好ましくは炭素数2〜
6の各種のものが使用されるが、特に酢酸、プ
ロピオン酸、モノクロロ酢酸が好ましい。

脂肪酸のポリエステルに対する使用割合は大
きい程、反応が速く望ましいが、必ずしも経済
的でない。従つて、使用量は操作の容易さにも

より規定されるが一般にはポリエステルに対し
2〜10重量倍量を使用すると特に好都合であ
るが、何等この範囲に限定されるものではない。

本発明方法における加熱反応はわざわざ触媒
を添加しなくても進行する場合もあるが、ポリ
エステル中に含まれるポリエステル製造の重合
触媒が触媒として作用する為と考えられる。し
かしながら反応に際し、触媒を添加する方が、
反応温度を低め、反応速度を高めさらに生成物
の収率を高めるために望ましい。この様な触媒
としては、一般にエステル交換触媒として用い
られるものが使用可能である。例えば周期律表
IaあるいはIIa族元素の単体、酸化物および有
機酸塩；同IaあるいはIIa族以外の元素（例えば
B, Al, Mn, Co, Sb など）の酸化物、有機酸塩
等をあげることが出来る。

具体的には、例えば酢酸カルシウム、ステア
リン酸ストロンチウム、酢酸鉛、酢酸マンガン、
三酸化アンチモン等をあげることが出来る。か
かる触媒はポリエステルに対し、通常1〜10

重量部の範囲で用いれば充分にその効果を発揮
する。

加熱反応は、脂肪酸の沸点において還流下
に行うことも出来るが、反応速度が遅く、加圧反
応器を用い脂肪酸の沸点以上の温度で行うのが
望ましい。反応温度は200〜260°Cが特に
好ましいが、何等この範囲に限定されるものでは
ない。反応時間は上記反応条件下で反応が充
分に進行する限りでは特に限定はない。なお、
この反応条件において、ポリエステル構成モノ
マーである芳香族ジカルボン酸およびグリコー
ル成分は高収率で回収されるが、反応を温和な
条件（例えば反応温度を低下、反応時間の短縮、
触媒量の低減等）を選ぶことによつてポリエス
テルからモノマー成分への変換を、オリゴマー
の状態で停止させ、回収工程に供給してもよい。

本発明方法の反応による生成物はポリエステ
ル構成成分の芳香族ジカルボン酸、例えばテレ
フタル酸、および脂肪族グリコールの脂肪酸エ
ステル例えばエチレングリコール又は1,4-ブ

タンジオールの脂肪酸エステルである。

この場合、生成したテレフタル酸は常温におい
て伊過することにより反応混合物から分離出来
る。更に必要に応じて再結晶等の方法により精
製される。又、場合により、反応終了時に
いて反応混合物を反応温度において伊過し、次い
で冷却することにより精製されたテレフタル酸
が得られる。又、この場合の脂肪酸エステル、
例えばエチレングリコールおよび1,4-ブタン
ジオールの脂肪酸エステルは多くの場合、反応
混合物からテレフタル酸の如き芳香族ジカルボ
ン酸を伊過分離した残液を蒸溜することにより
得られる。

本発明の方法において、回収された芳香族ジ
カルボン酸はポリエステル、例えばエチレンテ
レフタレート等のポリエステル原料として使用
される。一方、脂肪族グリコール、例えばエチ
レングリコールおよび1,4-ブタンジオールの
脂肪酸エステルは溶剤等として使用されるが、
更にこれらのエステルを加水分解によりエチレ

ングリコール又は1,4-ブタンジオールとして
得ることも可能である。

ら確認された。

以下、実施例をあげ本発明を具体的に説明する。 実施例2～9

実施例 1.

攪拌器を備えた耐圧反応器にポリエチレンテレフタレート粉末9.6g、酢酸鉛・三水塩0.5gおよび酢酸60gを窒素雰囲気下において250℃で6時間反応を行つた。

反応混合物を常温においてろ過して固形分と母液(I)を得た。固形分は充分にエタノールで洗浄、次いで乾燥した。このものはIRスペクトルが標品のテレフタル酸のものと完全に一致した。更にこのものを3N-酸性ソーダ40mlに溶解し、次いでろ過した。母液を塩酸で酸性とし析出した固体をろ過した後、充分に水洗浄して純度の高いテレフタル酸を7.7g得た。

母液(I)を蒸留すると沸点185～189℃の留分6.2gを得た。このものはエチレングリコール・ジアセテートであることがIRスペクトルか

表1に示した条件を採用し実施例1と同一操作において反応、精製行つた。得られた結果を表1に示した。

例	反 応 条 件					生 成 物	
実施例	ポリエステル (g)	脂 肪 酸 (g)	触 媒 (g)	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	テレフタル酸 (g)	グリコールの 脂肪酸エステル (g)
2	PET 薬1 9.6	酢 酸 60	$Sr(CH_3CO_2)_2 \cdot 1/2 H_2O$ 0.5	250	12	7.5	エチレングリコール ジアセテート 6.3
3	"	"	Sb_2O_3 0.5	230	12	7.8	" 6.1
4	"	" 70	MnO_2 1.0	240	15	7.2	" 5.9
5	"	プロピオン酸 70	$Ca(CH_3CH_2CO_2)_2$ 1.0	250	12	7.1	エチレングリコール ジプロピオネート 薬3 7.0
6	"	" 70	GeO_2 1.0	250	15	7.2	" 7.3
7	"	" 70	Co_2O_3 0.2	240	20	7.5	" 7.3
8	PBT 薬2 11.0	酢 酸 80	$Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ 1.0	240	10	7.6	1,4-ブタンジオール ジアセテート 薬4 7.6
9	"	" 80	ZnO 1.0	250	10	7.3	" 6.9

薬1. ポリエチレンテレフタレートの略記号

薬2. ポリブチレンテレフタレートの略記号

薬3. 沸点208～212℃

薬4. 沸点119～123℃/21mmHg

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前 田 純 博